

Accession Nbr :

1999-282345 [24]

Sec. Acc. CPI :

C1999-083408

Sec. Acc. Non-CPI :

N1999-211839

Title :

Laminated sheet for container etc - contains alkylene glycol group polymer forming a polyacetal resin layer and modified olefin resin in an olefin type resin layer and adhesive layer

Derwent Classes :

A17 A25 A92 P73

Patent Assignee :

(POPL) POLYPLASTICS KK

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

 JP11091040 A 19990406 DW1999-24 B32B-027/00 7p *

AP: 1997JP-0256695 19970922

Priority Details :

1997JP-0256695 19970922

IPC s :

B32B-027/00 B32B-027/32 C08L-023/00 C08L-059/00 C08L-071:08

Abstract :

JP11091040 A

NOVELTY - The laminate sheet is made of polyacetal resin layer containing alkylene group polymer having primary and secondary amino groups, an olefin type resin layer and an adhesive layer containing modified olefin resin. DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacture of the laminate sheet, where the polyacetal resin layer and olefin group resin layer are laminated.

USE - For shaping into container etc.

ADVANTAGE - The laminate sheet excels in mechanical strength, slide property, heat-resistance, chemical-resistance, mouldability and electrical property. The lamination has high adhesion strength. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: A04-G01E A05-H02 A12-P01B

Update Basic :

1999-24

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-91040

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 27/00

1 0 3

B 3 2 B 27/00

1 0 3

27/32

27/32

C

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

59/00

59/00

// (C 0 8 L 23/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-256695

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月22日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 霜田 暁英

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(72) 発明者 三浦 勝

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 飯田 充生

(54) 【発明の名称】 積層体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを高い密着力で積層した積層体を得る。

【解決手段】 必要により接着層 (C) を介して、ポリアセタール樹脂 (A1) で構成されたポリアセタール樹脂層 (A) と、未変性オレフィン系樹脂 (B1) で構成されたオレフィン系樹脂層 (B) とを積層した積層体において、ポリアセタール樹脂層 (A) に、一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体 (A2) を含有させ、オレフィン系樹脂層 (B) 及び/又は接着層 (C) に変性オレフィン系樹脂 (B2) を含有させる。変性オレフィン系樹脂 (B2) には、アルキレングリコール系重合体 (A2) に対する反応性基 (カルボキシル基、酸無水物基やエポキシ基など) を有するオレフィン系樹脂が含まれる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 接着層を介して又は介することなく、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とが積層された積層体であって、前記ポリアセタール樹脂層が、ポリアセタール樹脂と一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体とで構成され、前記接着層及び／又はオレフィン系樹脂層が変性オレフィン系樹脂を含む積層体。

【請求項2】 ポリアセタール樹脂が、ポリオキシメチレンホモポリマー、又はオキシメチレンユニットを主たる構成単位として含むコポリマーである請求項1記載の積層体。

【請求項3】 一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体の割合が、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.01～10重量部である請求項1記載の積層体。

【請求項4】 アルキレングリコール系重合体が、C₂₋₄アルキレンオキサイドの単独又は共重合体で構成されている請求項1記載の積層体。

【請求項5】 変性オレフィン系樹脂が、アルキレングリコール系重合体の一級又は二級アミノ基に対する反応性基を有する請求項1記載の積層体。

【請求項6】 接着層を介して又は介することなく、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを積層する方法であって、ポリアセタール樹脂と、一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体とで構成された前記ポリアセタール樹脂層と、変性オレフィン系樹脂を含む、接着層及び／又はオレフィン系樹脂層とを積層する製造方法。

【請求項7】 溶融押出し成形又はブロー成形によりポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを積層した後、加熱処理する請求項6記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを備え、機械的特性、耐熱性などの特性に優れるフィルム・シートや容器などを成形する上で有用な積層体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、優れた機械的強度、撓動性、耐熱性、耐薬品性、成形性、電気的特性を有しているため、エンジニアリングプラスチックとして広い分野で利用されている。しかし、ポリアセタール樹脂は、耐酸性、接着性、塗装性、印刷適性、染色性や耐候性などの点で必ずしも十分に満足できるものではない。そのため、ポリアセタール樹脂と他の熱可塑性樹脂との多層化により、ポリアセタール樹脂の欠点を補うとともに、ポリアセタール樹脂の優れた特性を付与し、双方の樹脂の利点がある有効に発現する成形品が期待される。しかし、ポリアセタール樹脂は、他の材料との接着性が

極めて小さいため、他の熱可塑性樹脂と接着しても、安定した接着性能が得られず、剥離などにより双方の樹脂の特性が有効に発現しない。

【0003】ポリアセタール樹脂の接着性を改善するためには、ポリアセタールに変性基を導入して変性したり、ポリアセタールと被着層との双方に対して親和性の高い化合物や樹脂を添加することが有用である。変性基の導入によるポリアセタールの変性方法として、例えば、特公昭43-23467号公報には、アミノアルデヒドを共重合モノマーとして用い、アミノ基を導入する方法が提案されている。特公昭47-19425号公報には、ニトロ基を有する環状エーテル又は環状アセタールを共重合モノマーとして用い、還元によりニトロ基をアミノ基に変換する方法が開示されている。さらに、特開平3-21618号公報、特開平3-21619号公報には、共重合モノマーを用いヒドロキシル基などを有するポリアセタール共重合体を製造することが提案され、特開平5-25238号公報には、カルボキシル基、アミド基などを有する環状エーテルまたは環状ホルマールをトリオキサランと共重合することが提案されている。しかし、これらの変性基が導入されたポリアセタール樹脂（変性ポリアセタール）であっても、他の熱可塑性樹脂に対する密着性が小さく、積層により複合化することが困難である。特に、ポリアセタール樹脂を変性する必要がある、生産性、経済性の点で不利である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とが高い密着力で積層された積層体およびその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、ポリアセタール樹脂の優れた特性（例えば、機械的強度、撓動性、耐熱性など）をオレフィン系樹脂層に有効に付与できる積層体およびその製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、成形加工性の高い積層体およびその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、ポリアセタール樹脂と一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体とで構成されたポリアセタール樹脂組成物と、変性オレフィン系樹脂とを組み合わせると、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを強固に密着させることができることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明の積層体は、接着層を介して又は介することなく、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とが積層された積層体であって、前記ポリアセタール樹脂層が、ポリアセタール樹脂と一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体とで構成され、前記接着層及び／又はオレフィン系樹脂層が変性オレフィン系樹脂を含んでいる。本発明の方法では、接着層を介して

又は介することなく、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを積層する方法であって、前記ポリアセタール樹脂と一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体とを含む前記ポリアセタール樹脂層と、変性オレフィン系樹脂を含む、接着層及び／又はオレフィン系樹脂層とを積層することにより、積層体を製造する。

【0006】なお、本明細書において、「積層体」とは積層構造を有する限りフィルム・シート状成形体に限らず立体形状の成形体も含む意味に用いる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の積層体（積層成形品）では、ポリアセタール樹脂（A1）で構成されたポリアセタール樹脂層（A）と、オレフィン系樹脂（B1）で構成されたオレフィン系樹脂層（B）とが接着層（C）を介して又は介することなく積層されている。また、ポリアセタール樹脂層（A）はポリアセタール樹脂（A1）と一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体（A2）とを含有するポリアセタール樹脂組成物で構成され、前記オレフィン系樹脂層（B）及び接着層（C）の少なくともいずれか一方の層は、変性オレフィン系樹脂（B2）を含有している。

【0008】〔（A1）ポリアセタール樹脂〕前記（A1）ポリアセタール樹脂は、オキシメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ）を主たる構成単位として含む高分子化合物である。ポリアセタール樹脂には、ポリオキシメチレンホモポリマー、およびオキシメチレンユニットを主たる構成単位として含むポリアセタールコポリマーが含まれる。このコポリマーは、オキシメチレン基以外に、モノマー単位として、炭素数2～6程度、好ましくは炭素数2～4程度のオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など）、さらに好ましくはオキシエチレン基を構成単位として含んでいる。炭素数2～6程度のオキシアルキレン基の割合（モノマー単位の含有量）は、ポリアセタール樹脂の用途などに応じて適当に選択でき、例えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.1～30モル%、好ましくは1～20モル%程度である。モノマー単位の含有量は、10モル%以下（例えば、0.03～10モル%）、好ましくは0.1～5モル%程度である場合が多い。

【0009】ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどの複数の成分で構成されていてもよい。ポリアセタールコポリマーは、一般にランダムコポリマーであるが、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタールは、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタールの末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸などのカルボン酸とのエステル化な

どにより安定化されていてもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。好ましいポリアセタール樹脂には、ポリオキシメチレン、ポリアセタールコポリマー（例えば、少なくともオキシメチレン単位とオキシエチレン単位とで構成されたコポリマー）が含まれる。熱安定性の点からは、ポリアセタールコポリマーが好ましい。

【0010】前記（A1）ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソランなどの環状エーテルを重合することにより製造できる。

【0011】〔（A2）アルキレングリコール系重合体〕（A2）成分である一級又は二級アミノ基（以下、単にアミノ基と総称する場合がある）を有するアルキレングリコール系重合体は、エチレングリコール（又はエチレンオキサイド）、プロピレングリコール（又はプロピレンオキサイド）、テトラメチレングリコール（又はテトラヒドロフラン）などの C_{2-4} アルキレングリコール（又はアルキレンオキサイド）の単独又は共重合体で構成されており、直鎖状に限らず分岐鎖状（例えば、3以上のヒドロキシル基を有する化合物を開始剤としてアルキレンオキサイドが付加した分岐鎖状）であってもよい。

【0012】この重合体は、末端又は分子鎖中に少なくとも1つの一級又は二級アミノ基（活性水素原子を有するアミノ基）を有している。二級アミノ基には、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ基などのモノ C_{1-6} アルキルアミノ基、特にモノ C_{1-4} アルキルアミノ基が含まれる。アルキレングリコール系重合体は、少なくとも1つのアミノ基を有していればよく、例えば、両末端にアミノ基を有するアルキレングリコール系重合体において、一方のアミノ基はマスク又は変性処理してもよい。アミノ基は、必要であれば、酸（有機酸又は無機酸）との塩を形成してもよい。

【0013】上記アルキレングリコール系重合体は、必要により、脂肪酸とのエステル化、脂肪族アルコールとのエーテル化などにより変性した重合体であってもよい。このような重合体としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのオキシアルキレン単位で構成されホモポリマー、又はこれらのオキシアルキレン単位を主たる構成単位として含むコポリマーであり、かつ少なくともアミノアルキル基（例えば、アミノエチル基、アミノプロピル基、アミノブチル基、アミノオクチル基などのアミノ- C_{2-10} アルキル基、モノメチルアミノプロピル基、モノエチルアミノプロピル基などのモノ C_{1-4} アルキルアミノ- C_{2-10} アルキル基など）を有する重合体が例示できる。

【0014】一級又は二級アミノ基を有するアルキレン

グリコール系重合体の数平均分子量は、例えば、 $0.04 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4$ 、好ましくは $0.04 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ （例えば、 $0.1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ ）程度の範囲から選択できる。（A2）成分の分子量が小さ過ぎると、ポリアセタール樹脂（A1）の機械的特性が低下し、大き過ぎると、熔融粘度が高くなりポリアセタール樹脂（A1）への分散性などが低下しやすい。

【0015】アルキレングリコール系重合体（A2）の一級又は二級アミノ基の濃度は、例えば、アミン当量（活性水素1当量当たりのグラム数）として、100以上

（例えば、100～500、000、好ましくは100～25、000、さらに好ましくは100～10、000程度）の範囲から選択でき、250～10、000程度であってもよい。

【0016】〔（B1）オレフィン系樹脂〕オレフィン系樹脂層（B）のオレフィン系樹脂（B-1）には、未変性樹脂、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、4-メチルペンテン-1、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセンなどの α -C₂₋₁₂オレフィンの単独又は共重合体（例えば、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体）、 α -オレフィンと共重合性単量体との共重合体（例えば、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体）が含まれる。前記共重合性単量体としては、炭化水素系単量体、例えば、共役ジエン成分（ブタジエン、イソブレン、ビペリレンなど）、非共役ジエン成分（1，4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2，5-ノルボナジエンなど）、ポリ（メタ）アクリル酸エステル（メタクリル酸メチル、アクリル酸エチルなど）、ビニルエステル（酢酸ビニルなど）などが挙げられる。

【0017】オレフィン系樹脂の具体的としては、例えば、ポリエチレン系重合体（例えば、低密度、中密度又は高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-C₄₋₁₀ α -オレフィン共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体など）、ポリプロピレン系重合体〔例えば、アイソタクチックポリプロピレンなどのポリプロピレンホモポリマー、プロピレンと α -オレフィン（エチレン、ブテン、ヘキセンなど、特に少なくともエチレン）とのランダム共重合体（例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-C₄₋₁₀ α -オレフィン共重合体など）、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体（例えば、プロピレン-エチレンブロック共重合体など）など〕、ポリ（4-メチルペンテン-1）などが例示できる。これらのオレフィン系樹脂は単独で又は二種以上組合せて使用できる。なお、オレフィン系樹脂の重合度、側鎖や分岐の有無、分岐度、共重合組成割合などは、成形性を損わない限り特に制限されない。好ましいオレフィン系重合体には、エチレン及び／又はプロピレンを主たる構成

単位とするエチレン系重合体、プロピレン系重合体が含まれる。

【0018】〔（B2）変性オレフィン系樹脂〕変性オレフィン系樹脂（B2）には、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、酸無水物基、スルホン酸基、エポキシ基又はグリシジル基などの反応性基を有する変性オレフィン系樹脂が含まれる。変性オレフィン系樹脂（B2）は、種類の異なる複数の反応性基を有していてもよい。好ましい反応性基は、前記一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体（A2）（特に重合体（A2）の一級又は二級アミノ基）に対して反応性を有する反応性基である。このような反応性基は、アルキレングリコール系重合体（A2）の変性基の種類に応じて、ヒドロキシル基、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基又はグリシジル基から選択された少なくとも1つの反応性基（特にカルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基又はグリシジル基から選択された反応性基）である場合が多い。

【0019】前記反応性基は、対応する単量体の共重合、オレフィン系樹脂の変性（例えば、酸化など）などにより導入することができる。変性オレフィン系樹脂

（B-1）を構成するオレフィン系樹脂としては、前記オレフィン系樹脂（B1）の項で述べた α -オレフィンの単独又は共重合体（ランダム、ブロック、又はグラフト共重合体）、前記 α -オレフィンと共重合性単量体との共重合体（ランダム、ブロック、又はグラフト共重合体）などが例示でき、前記共重合性単量体としては、前記オレフィン系樹脂（B1）の項で述べた共役ジエン成分、非共役ジエン成分、（メタ）アクリル酸エステル、ビニルエステル（酢酸ビニルなど）の他、（メタ）アクリロニトリル、芳香族ビニル単量体（スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-t-ブチルスチレンなど）、ビニルエーテル（ビニルメチルエーテルなど）などが例示できる。

【0020】前記反応性基を導入するための単量体としては、例えば、ヒドロキシル基を有する単量体〔例えば、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなど〕、カルボキシル基又は酸無水物基を有する単量体〔例えば、（メタ）アクリル酸、プロピロール酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、ケイ皮酸などの芳香族不飽和モノカルボン酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和ジカルボン酸、マレイン酸モノエステル（マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなどのマレイン酸モノエステルやこれらに対応するフマル酸モノエステル）などの不飽和ジカルボン酸モノエステルなど〕、スルホン酸基を有する単量体〔例えば、スチレンスルホン酸など〕、エポキシ基又はグリシジル基を有する単量体〔例えば、グ

リシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテルなど]などが例示できる。

【0021】好ましい変性オレフィン系樹脂（B-1）には、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基又はグリシジル基を有する単量体で変性された変性ポリエチレン系樹脂や変性ポリプロピレン系樹脂、例えば、変性ポリエチレン系樹脂（低密度、中密度又は高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体など）、変性ポリプロピレン系樹脂（ポリプロピレンホモポリマー、プロピレンと α -オレフィン（エチレン、ブテン、ヘキサンなど）とのランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体など）などが例示できる。変性オレフィン系樹脂において、変性基はオレフィン系樹脂の末端又は高分子鎖中の適当な部位に結合していてもよい。

【0022】前記単量体による変性量は、例えば、オレフィン系樹脂に対して、0.01~10重量%、好ましくは0.1~5重量%程度である。変性オレフィン系樹脂の平均分子量は特に限定されず、例えば、平均分子量5000~100000程度、特に5000~50000程度であってもよい。

【0023】〔C〕接着層

（C）接着層を構成するポリマーは、ポリアセタール樹脂（A1）とアルキレングリコール系重合体（A2）とを含むポリアセタール樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂層（A）と、前記オレフィン系樹脂（B1）で構成されたオレフィン系樹脂層（B）とを高い密着力で接着可能である限り特に制限されず、例えば、オレフィン系重合体（エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体などのエチレン系重合体など）、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂などであってもよい。好ましい（C）接着層は、積層体の生産性を高めるため溶融押出し又は溶融ブロー成形可能であるポリマー、特に前記変性オレフィン系樹脂（B2）で構成できる。

【0024】〔積層体〕本発明の積層体（積層成形品）は、前記接着層（C）を介して又は介することなく、前記ポリアセタール樹脂（A1）及びアルキレングリコール系重合体（A2）で構成されたポリアセタール樹脂層

（A）と、オレフィン系樹脂（B1）で構成されたオレフィン系樹脂層（B）とが積層された構造を有する。そして、前記ポリアセタール樹脂層（A）とオレフィン系樹脂層（B）との接着強度を向上させるため、ポリアセタール樹脂層（A）に一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体（A2）を含有させ、オレフィン系樹脂層（B）及び接着層（C）の少くともいずれか一方の層に変性オレフィン系樹脂（B2）を含有させている。すなわち、アルキレングリコール系重合体（A2）と変性オレフィン系樹脂（B2）とを前記積層体の層構造と

関連付けて組み合わせることにより、ポリアセタール樹脂層（A）とオレフィン系樹脂層（B）とを高い密着力で接合するのに有用である。変性ポリオレフィン系樹脂

（B2）はオレフィン系樹脂層（B）又は接着層（C）の一方に含有させてもよく、双方の層に含有させてもよい。

【0025】ポリアセタール樹脂層（A）において、一級又は二級アミノ基を有するアルキレングリコール系重合体（A2）の割合は、ポリアセタール樹脂（A1）100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部、特に0.1~5重量部程度である。（A2）成分の含有量が少なすぎると密着性がさほど改善されず、多すぎると機械的特性が低下しやすい。オレフィン系樹脂層（B）は必ずしも変性オレフィン系樹脂（B2）を含有する必要はなく、オレフィン系樹脂層（B）において変性オレフィン系樹脂（B2）の割合は、オレフィン系樹脂（B1）100重量部に対して、0~100重量部、好ましくは5~50重量部、さらに好ましくは10~30重量部程度である。さらに接着層（C）において変性オレフィン系樹脂（B2）の割合は、接着層全体の50~100重量%、好ましくは70~100重量%（例えば、75~100重量%）、さらに好ましくは80~100重量%程度である。

【0026】積層体の各層の厚みは特に制限されず用途に応じて選択できる。ポリアセタール樹脂層（A）およびオレフィン系樹脂層（B）の厚みは、それぞれ、積層体全体の厚みの20~80%、好ましくは30~70%（特に40~60%）程度であり、接着層（C）の厚みは、積層体全体の厚みの1~30%、好ましくは5~20%程度であってもよい。

【0027】〔積層体の製造方法〕前記積層体は、

（i）接着層（C）を用いることなく、アミノ基含有アルキレングリコール系重合体（A2）を含むポリアセタール樹脂層（A）と、変性オレフィン系樹脂（B2）を含むオレフィン系樹脂層（B）とを積層する方法、（ii）変性オレフィン系樹脂（B2）で構成された接着層（C）を介して、アミノ基含有アルキレングリコール系重合体（A2）を含むポリアセタール樹脂層（A）と、変性オレフィン系樹脂（B2）を含まないオレフィン系樹脂層（B）とを積層する方法、（iii）変性オレフィン系樹脂（B2）で構成された接着層（C）を介して、アミノ基含有アルキレングリコール系重合体（A2）を含むポリアセタール樹脂層（A）と、変性オレフィン系樹脂（B2）を含むオレフィン系樹脂層（B）とを積層する方法などにより製造できる。前記ポリアセタール樹脂層（A）とオレフィン系樹脂層（B）との積層は、熱ラミネートの他、変性オレフィン系樹脂を含む組成物をドライラミネート接着剤又はホットメルト接着剤として用いる慣用のドライラミネート方法で行うことができる。

【0028】好ましい方法では、前記アミノ基含有アルキレングリコール系重合体を含むポリアセタール樹脂組

成物と、変性オレフィン系樹脂を含んでいてもよいオレフィン系樹脂組成物とを、所望ならば変性オレフィン系樹脂を含む接着組成物とともに、熔融押出し成形又はブロー成形し、積層することにより積層体を得られる。熔融押出し成形又は熔融ブロー成形において、ポリアセタール樹脂組成物とオレフィン系樹脂組成物と所望ならば接着組成物は押出し機により熔融可塑化され、各熔融組成物は、ダイ内で合流して押出され、積層構造（例えば、二層又は三層構造）の積層体を得られる。押出し温度は、例えば、170～250℃程度の範囲であって、ドローダウンが生じない温度範囲から適当に選択できる。

【0029】なお、押出し成形においては、シート状又はフィルム状の成形体を得る場合が多く、ブロー成形においては、サーキュラーダイからパリソンを押出した後、必要に応じてパリソンを金型で挟み気体を吹き込むことにより、容器状成形体や筒状成形体などを得ることができ、この筒状成形体を切り開くことによりシート状又はフィルム状の成形体を得ることができる。なお、押出し成形やブロー成形により生成したフィルムやシートは必要に応じて一軸又は二軸延伸してもよい。

【0030】なお、前記積層体は、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とが直接又は接着剤を介して積層された二層又は三層構造を有していればよく、積層体の用途に応じて、さらに他の層（例えば、滑性層、帯電防止層、接着層など）をポリアセタール樹脂層及び／又はオレフィン系樹脂層に積層してもよい。

【0031】積層体は、各層を積層した後、加熱処理することによりポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層との密着強度をさらに向上させることができる。熱処理温度は、例えば、30℃以上であって積層体を構成する少くとも1つの層の融点又は軟化点未満の温度で行うことができ、積層体を構成する層の材料に応じて、例えば、40～140℃、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～120℃程度範囲から選択できる。熱処理時間は、熱処理温度に応じて、例えば、10分～48時間、好ましくは30分～24時間程度の範囲から選択できる。

【0032】なお、前記ポリアセタール樹脂層、オレフィン系樹脂層、接着層を構成する成分には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの安定化剤、安定剤（アミジン化合物、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物、有機又は無機塩類など）、耐候（光）性安定剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、難燃剤、着色剤などの添加剤を添加してもよい。ポリアセタールの安定性を高めるためには、例えば、ヒンダードフェノール類（フェノール系酸化防止剤）、ヒンダードアミン類（アミン系酸化防止剤）、その他の化合物（イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤など）などの酸化防止剤の使用が有利である。

【0033】本発明の積層体は、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とが積層されているので、種々の用途、例えば、容器、印刷や塗装が施される成形体（例えば、多層パイプやチューブなど）などに利用できる。

【0034】

【発明の効果】本発明では、一級又は二級アミノ基含有アルキレングリコール系重合体と変性オレフィン系樹脂とを組み合わせることにより、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層とを高い密着性で積層できる。また、ポリアセタール樹脂の優れた特性（例えば、機械的強度、撓動性、耐熱性、耐薬品性、成形性、電気的特性など）をオレフィン系樹脂層に有効に付与できる。さらに、ポリアセタール樹脂層とオレフィン系樹脂層との積層により積層体は、成形加工性が高い。本発明の方法では、前記の如き優れた特性を有する積層体を、押出し成形や押出しブロー成形などの簡単な積層方法で効率よく製造することができる。

【0035】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

調製例（ポリアセタール樹脂組成物の調製）ポリアセタール樹脂〔ポリプラスチック（株）製、商品名ジュラコンU10-01、メルトフローレート1.0g/10分（190℃、2.16kg）〕95重量部、およびアミノ基含有アルキレングリコール系重合体〔三洋化成工業（株）製、商品名イオネットYB-400、両末端アミノ変性ポリエチレングリコール、数平均分子量約4100〕とを表に示す割合で混合し、30mmφの二軸押出機により、設定温度190℃、スクリュウ回転数100rpmで熔融混練し、ペレット化した。得られたペレットは温度80℃で2時間以上乾燥した。

【0036】実施例1～3

調製例で得られたペレット（アルキレングリコール系重合体を含有するポリアセタール樹脂）と、変性ポリエチレン（無水マレイン酸変性ポリエチレン、三菱化学（株）製、モディックF2500K）と、高密度ポリエチレン（出光石油（株）製、HDPE530B）とを押出し成形機（東洋精器（株）製、ラボプラストミル）に供給し、温度190℃でTダイから押出すことにより、変性ポリエチレンを接着層とする積層シートを作製した。なお、積層シートの各層の厚みは、ポリアセタール樹脂層0.3mm、接着層0.1mm、ポリエチレン層0.3mmであった。

【0037】比較例

調製例で得られたペレット（アルキレングリコール系重合体を含有するポリアセタール樹脂）に代えて、アルキレングリコール系重合体を含まないポリアセタール樹脂を用いる以外、実施例と同様にして変性ポリエチレンを接着層とする積層シートを作製した。

【0038】そして、実施例1～3および比較例の積層シートから、長さ150mm、幅15mmの短冊状試験片を切りだし、T型剥離により、ポリアセタール樹脂層とポリエチレン層との接着強度を剥離速度300mm/分で測定した。また、実施例および比較例で得られた積

層シートを120℃の送風乾燥機内に10分間放置することによりアニーリング処理した後、室温に冷却し、上記と同様にして接着強度を測定した。結果を表に示す。

【0039】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
ポリアセタール樹脂(A1)	99.1	99	97	100
アルキレングリコール系重合体 (A2)	0.1	1	3	—
初期接着強度 (N/15mm)	26	34	37	22
アニーリング処理後の接着強度 (N/15mm)	52	62	70	23

表に示されるように、比較例に比べて実施例の積層シートは、ポリアセタール樹脂層とポリエチレン層との接着

強度が大きい。特に、実施例の積層シートでは、アニーリング処理により接着強度を大きく改善できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 71:08)

(C 0 8 L 59/00

71:08)